

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2857930号

(45)発行日 平成11年(1999)2月17日

(24)登録日 平成10年(1998)12月4日

(51)Int.Cl.  
C 22 B 3/04  
C 25 C 1/20

識別記号

F I  
C 22 B 3/00  
C 25 C 1/20

A

請求項の数14(全17頁)

(21)出願番号 特願平6-501887  
(86) (22)出願日 平成5年(1993)6月25日  
(65)公表番号 特表平7-508073  
(43)公表日 平成7年(1995)9月7日  
(86)国際出願番号 PCT/AU93/00311  
(87)国際公開番号 WO94/00606  
(87)国際公開日 平成6年(1994)1月6日  
審査請求日 平成7年(1995)11月15日  
(31)優先権主張番号 P L 3 1 7 2  
(32)優先日 1992年6月26日  
(33)優先権主張国 オーストラリア(AU)

(73)特許権者 99999999  
インテック プロプライエタリー リミテッド  
オーストラリア国 ニュー サウス ウエールズ 2067 チャストウッド スミス ストリート 21  
(72)発明者 エヴェレット ピーター ケニス  
オーストラリア国 ニュー サウス ウエールズ 2068 キャッスルクラッグ  
リンダー ウェイ 2  
(74)代理人 弁理士 岸本 瑛之助 (外3名)  
審査官 中村 朝幸

(58)調査した分野(Int.Cl.®, DB名)  
C22B 3/04  
C25C 1/20

(54)【発明の名称】 鉱物からの金属の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】1種または2種以上の金属をその金属を含有する鉱物から生成する方法であって、前記鉱物を高酸化電位領域(hop領域)と低酸化電位領域(1op領域)とを有する浸出プロセスへ送り、この浸出プロセスにおいて酸性pHの電解液をhop領域から1op領域へと通過させて成る上記方法において、

(i) 鉱物を1op領域から供給して電解液に接触させることにより、前記または各金属を少なくともいくらかその鉱物から浸出させ、その少なくともいくらか浸出させた前記または各金属が低酸化原子価状態となるような鉱物の1op領域への供給ステップと、

(ii) 電解液を1op領域から電解プロセスに入れ、かつその内で電解液を電気分解して1種あるいはそれ以上の金属を生成し、かつ電解液の酸化電位を高め、それによ

2

って電解プロセスを出る電解液が、電解プロセスに入る電解液に比べて高まった酸化電位を有するようにするステップと、

(iii) 酸化電位の高まった電解液を浸出プロセスのhop領域へ戻すステップと、

(iv) 電解に先立って電解液がhop領域から1op領域へ通過するとき電解液の酸化電位を低下させるステップとを含んで成ることを特徴とする、製造方法。

【請求項2】電解液の酸化電位を、電解液がhop領域から1op領域へ通過するときに、電解液を酸化可能物質と向流で接触させることによって低下させ、前記酸化可能物質が鉱物であり、この鉱物が1op領域からhop領域へ通過するときに電解液が常にこの鉱物と接触し、この鉱物から前記または各金属を実質的に浸出させるようにしたことを特徴とする、請求項1に記載の方

法。

【請求項3】電解液が2種またはそれ以上のハロゲン化物を含み、電解液の酸化電位の増加が1種またはそれ以上のハロゲン錯体を形成することによってもたらされ、このハロゲン錯体によって鉱物がhop領域を通過ときに、この鉱物から1種またはそれ以上の金属を更に浸出させるようにしたことを特徴とする、請求項2に記載の方法。

【請求項4】浸出プロセスに送られた鉱物が硫化物の形で銅を含み、その結果、浸出プロセスを通過して送られた鉱物が硫黄元素を沈殿させ、その硫黄元素はその後浸出鉱物と共に除去されて浸出プロセスから出て行き、電解液は塩化物と溶解銅を含有し、この溶解銅は、電解液がhop領域に入ったときには実質的に第二銅の状態で、top領域を出たときには実質的に第一銅状態にあり、

hop領域が、電解プロセスから戻ってきた電解液が通り、最後の鉱物の浸出がその鉱物が浸出プロセスから除去される前に行われるハロゲン錯体浸出領域(hcl領域)と、hcl領域からの電解液が通されて曝気され、top領域からの部分的に浸出された鉱物がhcl領域に移されるまで更に浸出される曝気領域とを有し、この曝気が鉱物中に鉄が存在すれば、浸出した鉄を沈殿させるか、または曝気領域に存在する第一銅を少なくともいくらかは酸化して第二銅にするか、またはその両方を行い、かつ、

top領域が、銅の少なくとも一部が溶解可能な形になっている溶解銅領域(dc領域)と、電解液中の溶解銅の少なくとも一部が電解液から沈殿する銅沈殿領域(cp領域)であって、このcp領域における浸出プロセスに供給されたいずれかの鉱物と混合する領域とを含み、その混合物を浸出プロセスを通じて流れと逆方向に送り、

hop領域からの電解液は先ずdc領域を通過して次にcp領域を通り、鉱物は浸出プロセスに対してdc領域、cp領域の一方または両方に供給され、

dc領域を介してhop領域内に送られた銅沈殿物がそこから順次浸出されて浸出プロセスを出た鉱物が実質的に銅を含まないことを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】電解液プロセスが少なくとも1つの銅電解槽での銅の製造を含み、その結果、銅電解槽へと通過する電解液がdc領域から得られることを特徴とする、請求項4に記載の方法。

【請求項6】電解液がtop領域を出た後、かつ電解プロセスに入る前に処理され、この処理プロセスが、電解液中の不純物を取り除くステップを含み、

浸出プロセスに供給される鉱物に、Pb、Zn、As、Sb、Bi、Hg、Ag及びFeのうち1つまたはそれ以上の金属が含まれ、

電解液中に含まれる不純物を取り除くに先立ち、電解液

を銅金属と接触させることにより、溶液中の第二銅を第一銅に還元し、電解液中の銀を銅上に浸透させて電解液の銀含有物を約15ppmまで還元させ、

電解液から銀を実質的に除去する前記処理プロセスが、次のステップ：

ー前記電解液を陰極と銅の陽極を持つ処理電解槽に送るステップ；

ー前記槽において前記電解液に可溶水銀を添加するステップ；

10 ーその結果できた処理電解槽中の溶液を電解して、その陰極上にCu/Hg/Agアマルガムを形成する電解ステップとを含み、

この処理プロセスは場合によっては、さらに、

ー前記アマルガムを除去して酸化溶液中に溶解させるステップ；

ー前記溶液を希釈して銀を塩化銀として沈殿させるステップ；および

ー残った溶液から前記塩化銀を分離するステップを含み、

20 前記処理電解槽が低陰極電流密度を用い、前記陰極材料がチタンであり、銅陽極が多孔質のチタンバケット中で分離ブロックまたは粒体として形成されるものであり、

前記不純物の除去は、さらに、pH値が概ね3.5未満の電解液から特定の金属を実質的に除去する処理工程を含み、この処理工程は、次のステップ：

ー前記電解液のpHを約6～6.5の範囲の値すなわち第一銅が沈殿する直前の値に上昇させるが、この上昇は、pH 3.5と前記値の間の1つまたはそれ以上の所定のpH範囲

30 每に段階的に行われ、それぞれのpH範囲が1種またはそれ以上の特定の金属が電解液から沈殿する点に対応し、かつ、

ー前記電解液からそれぞれのpH範囲において1種またはそれ以上の特定の金属の沈殿物を除去するステップとを含み、

前記沈殿させる金属に鉄、砒素、アンチモン、ビスマス、鉛、亜鉛、ニッケル、および第二銅が含まれ、可溶第一鉄塩を前記溶液に添加することができ、炭酸ナトリウムNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を前記電解液に添加することによってpH値を上昇させ、

40 前記銀除去工程において実質的に除去されなかったHgを、処理電解槽からの電解液の少なくとも一部を銅金属と接触させ、次いでその接触させられた電解液をさらなる処理工程に返送することにより実質的に除去することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】前記電解プロセスが1種またはそれ以上の金属をそれぞれ1つまたはそれ以上の電解槽で生成することを含み、前記または各槽が陽極から陰極を分離する膜を有し、さらに前記または各金属を1つの所与の槽の

50 電解液中に含まれる不純物を取り除くに先立ち、電解液

陰極で生成し、前記電解液は前記槽の陰極側に陰極液を形成し、かつ前記電解液は前記槽の陽極側に陽極液を形成し、前記陰極液の少なくとも一部は前記膜を直接通過するか、または膜を迂回するかのいずれかで、あるいは間接的に1つまたはそれ以上の別の電解槽を介して陽極液に移されることを特徴とすることを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】電解プロセスが、直列の複数の電解槽を含み、電解液および陽極液を前記直列の並流または向流とし、かつ向流の場合、

所与の槽からの陰極液の少なくとも一部は、前記直列のその後の槽に送られてその槽の陰極液の一部を形成し、前記その後の槽の陽極液の一部は、前記所与の槽に返送されて前記所与の槽における陽極液の少なくとも一部を形成するものとし；

並流の場合には、

直列の所与の槽からの陰極液の少なくとも一部は、前記直列のその後の槽に送られてその槽の陰極液の一部を形成し、かつ前記槽の陽極液の少なくとも一部は、前記その後の槽の陽極液の少なくとも一部を形成するように送られるものとし；

前記直列の最初の槽に対する陰極液の少なくとも一部は、1op領域からの電解液であり、hop領域に返送される電解液の少なくとも一部が、陰極液と陽極液が向流の場合前記最初の槽からの陽極液であり、陰極液と陽極液が並流の場合は最後の槽からの陽極液であるか、のいずれかであり；

陰極液と陽極液が向流である場合、最後の槽からの陰極液の少なくとも一部は最後の槽の陽極液を形成するように送られ、陰極液と陽極液が並流である場合、最後の槽からの陰極液の一部は最初の槽の陽極液を形成するように送られることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項9】浸出プロセスに供給される鉱物がNi、PbおよびZnを含み、直列配列された槽のうちの1つがNiの製造用であり、別の槽がPbまたはPb/Znの製造用であり、別の槽がZnの製造用であり；

ニッケル製造槽に先立って行なわれる処理プロセスが、電解液を微粒ニッケルに通過させることを含み、鉛製造槽に先立って行なわれる処理プロセスが、電解液を微粒状の鉛に通過させることを含み、亜鉛製造槽に先立って行なわれる処理プロセスが、電解液を微粒状の亜鉛に通過させることを含むことを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】hop領域に返送された電解液が(Ag/AgCl標準電極を基準として)+600mVより大きい酸化電位(Eh)にあり、

電解液が浸出プロセスに供給される鉱物中に存在する金を浸出し、hop領域の電解液の一部が取り除かれて金回収プロセスに送られ、金回収プロセスが、

－電解液の一部を活性炭床に送るステップと；

－電解液の一部を低酸化電位溶液に接触させてそのEhを(基準Ag/AgCl)以下に低下させ、金を溶液から析出して前記活性炭上に吸収させるステップ；

－電解液の一部から得られた炭素／金生成物を分離するステップ；

－金を析出した電解液の一部をhop領域に返送するステップ；および

－金を炭素／金生成物から回収するステップとを含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】1種またはそれ以上の金属を、これを含有する鉱物から浸出させる向流浸出プロセスであって、このプロセスが高酸化電位領域(hop領域)と低酸化電位領域(1op領域)とを有し、それにより高酸化電位であり酸化pHの電解液がhop領域に供給され、前記鉱物が1op領域に供給されるように構成され、上記プロセスは、

(1) 電解液をhop領域から1op領域に送り、その鉱物を1op領域からhop領域へ電解液の流れに対して向流の方向に移し、電解液を常にその鉱物に接触するように維持し、前記鉱物から前記1種またはそれ以上の金属の少なくとも一部を浸出させ、以て、その酸化電位を低下させるステップと、

(2) 電解液を1種またはそれ以上の金属と一緒に1op領域から除去し、部分的に、または実質的に浸出した鉱物をhop領域から除去するステップとを有し、hop領域に供給された電解液がここに定義する1種またはそれ以上のハロゲン錯体を含有することを特徴とする、向流浸出プロセス。

【請求項12】電解液が塩化物と、電解液がhop領域に入るとき実質的に第二銅状態となる溶解銅とを含み、hop領域が、電解液が供給されて浸出プロセスに送られ、かつ鉱物が浸出プロセスから除去される前に鉱物の最後の浸出が行われるハロゲン錯体浸出領域(hcl領域)と、hcl領域からの電解液がそこを通過して曝気され、かつ1op領域から部分的に浸出された鉱物が通過してhcl領域へ送られる前にさらに浸出が行われる曝気領域とを含み、前記曝気により鉄が鉱物中に存在するときには浸出した鉄を沈殿させるか、または曝気領域に存在する第一銅の少なくとも一部を第二銅に酸化するか、またはその両方を行い、

1op領域が、銅の少なくとも一部が溶解可能状態となるような溶解銅領域(dc領域)と、電解液中の溶解銅の少なくとも一部がそこから沈殿してcp領域でのプロセスに供給された鉱物と混合させられるような銅沈殿領域(cp領域)とを含み、hop領域からの電解液がまずdc領域を通過し、次いでcp領域を通過してから前記プロセスを出るものとし、鉱物がdc領域とcp領域のいずれか一方またはその両方へのプロセスに供給されるものとしたことを特徴とする、請求項11に記載の方法。

【請求項13】前記プロセスに供給される鉱物が硫化物

の形で銅を含み、鉱物が浸出プロセスを通過して送られることにより硫黄元素を沈殿させ、次いでその硫黄元素が除去されて浸出した鉱物が前記プロセスを後にし、dc領域における酸化電位がcp領域における酸化電位より大きいことを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】前記プロセスに供給された鉱物が原鉱を含有する硫黄を含み、沈殿領域における銅が硫化第二銅および硫化第一銅の両方として沈殿し、鉱物を含有する硫黄上への浸透によって沈殿する銅がcp領域へ供給され、前記方法が概ね大気圧で行われ、

電解液が、250~300g/lの範囲の電解液濃度を有する塩化ナトリウム電解液であり、電解液のpHが3.5以下、好ましくは0.5~3の範囲であり、

電解液の温度が前記または各金属を浸出するに十分で、かつ前記または各金属を溶液中に維持するに十分であり、および好ましくは60°Cより大きい、好ましくは70°Cから周囲気圧で電解液の沸点までの範囲にあることを特徴とする、請求項1~13のいずれか1項に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 技術分野

本発明は、鉱物からの金属の製造に関し、特に、銅の製造など、鉱石や選鉱されたものからの半金属や貴金属の製造に関する。以降、本発明は、主に硫黄を含有した鉱石の処理に関して説明されるが、本発明は、このタイプの利用法に限定されないということを認識されたい。本明細書において「鉱物」というときは、これは、鉱石、選鉱されたもの、半精錬の金属化合物、金属酸化物や金属硫化物、煙塵などを含有する総ての金属含有化合物を包含している。

##### 技術的背景

金属を分離するために、特に興味のある1、2の金属を含有する鉱物を処理する製法がいくつか知られている。これらの製法は、複雑な組成物を持つ鉱物を処理すると非常に高価で稼働させるのが複雑である。更に、鉱物が複雑な組成物を有していたり、多くの不純物を含んでいたりすると、製品の純度を上げるのはもっと困難になる。

今日（および将来）の大きな問題は、金属を回収するために鉱物を処理する既存の処理法によって出て来る廃棄物と副産物の廃棄に関するものである。硫黄を含有する金属については、典型的な副産物が二酸化硫黄ガスや硫酸といった硫黄であることとこの問題はひどくなるのである。大規模な大気放出問題は、（酸性雨を含む）二酸化硫黄の生成から起こっており、二酸化硫黄を再利用して硫酸を作ることが一般的になっている。しかし、硫酸を作ることが余りにも一般的に行われているので、生産者は工場からそれを除去するのにコスト負担をしなければならないのが現実である。

鉱物の処理による高レベルの廃棄物と副産物の問題、特に、二酸化硫黄／硫酸が副産物としてできる問題については、副産物の廃棄および／または再利用を簡単にする処理法を開発する取り組みがなされている。

サイプラス冶金会社 (Cyprus Metallurgical Process Corporation) に付与されたアメリカ合衆国特許第3,673,061号では、電気化学槽の陽極でスラリーの硫化銅を、陽極電流密度を1平方フィート当たり12Aにして分解する酸化法が述べられている。多くの鉱物には鉄があり、鉄の酸化に浪費される電力によって、銅を作り出すための陽極電流の効率は低くなってしまう。この処理法において鉄を電解的に生成する方法は、非常に金が掛かり、効率および全体のコストの両面からみて非経済的である。

デュバル社 (Duval Corporation) のオーストラリア国特許出願第46913/72号では、硫化銅鉱石を塩化第二鉄浸出や塩化第二銅浸出する処理法が述べられている。この方法は全く複雑で、約140°Cの温度と、3.5気圧もの圧力の純粹酸素が必要である。

20 デクステック冶金管理会社 (Dextec Metallurgical Pty Ltd) のアメリカ合衆国特許第4,061,552号では、電解質槽の陽極区画で沈殿鉄に空気を同時に加えて硫化銅を電解処理し、かなりの高温と高圧下で処理することの欠点を克服している。しかし、このデクステック法では、純粹な製品を製造することは困難である。

現存する別の製法はキュブレックス法 (the Cuprex Process) である。このキュブレックス法は、塩化第二鉄溶液を使った銅の選鉱物の浸出、塩化第二鉄溶液の溶液抽出、洗浄、ストリッピング、および電解して銅を作り出すことを含んでいる。キュブレックス法は、大きな電力を消費し高額な投資と運転コストが掛かる金の掛かる製法で、全体として、稼働させるのが複雑である。更に、金などの製品は、望ましくない副作用を持つ既存の方法を使って分離しなければならないのである。

本発明の好適な実施例によって少なくとも従来技術を改善し、あるいは、更に少なくとも従来技術の製法に代わる有効な製法を提供できれば有利である。

##### 発明の開示

第1態様においては、本発明は、1種あるいはそれ以上の金属を、これを含む鉱物から生成する製法を提供し、この製法において、高酸化電位 (high oxidation Potential) 領域 (hop領域) と、低酸化電位 (low Oxidation Potential) 領域 (lop領域) とを有する浸出プロセスに鉱物が移され、これらの領域をhop領域からlop領域に酸のpHの電解液が流され、この製法は：

(i) 鉱物をlop領域から供給して電解液に接触させ、以て、前記または各金属を少なくともいくらかその鉱物から浸出させ、その少なくともいくらか浸出させた前記または各金属が低酸化原子価状態にある、鉱物のlop領域への供給ステップと、

(ii) 電解液を1op領域から電解プロセスに入れ、かつその中で電解液を電気分解して1種あるいはそれ以上の金属を生成し、かつ電解液の酸化電位を高め、それによって電解プロセスを出る電解液が、電解プロセスに入る電解液に比べて高まった酸化電位を有するようにするステップと、

(iii) 酸化電位の高まった電解液を浸出プロセスのhop領域へ戻すステップと、

(iv) 電解に先立って電解液がhop領域から1op領域へ通過するとき電解液の酸化電位を低下させるステップとを有する。

電解プロセスを浸出プロセスから切り離す本発明の製法によって、以下に述べる多くの有利な好適なステップを使うことができる。

電解液の酸化電位は、電解液がhop領域から1op領域へ通るときに、電解液を酸化可能物質と向流で接触させることによって低下せることのが好ましい。酸化可能物質が鉱物で、この鉱物が1op領域からhop領域へ行くときに電解液が常にこの鉱物と接触し、この鉱物から前記または各金属を実質的に浸出させるようにするのが好ましい。

電解液は2種またはそれ以上のハロゲン化物を含有し、電解液の酸化電位の増加が1種またはそれ以上のハロゲン錯体を形成することによってもたらされ、このハロゲン錯体によって鉱物がhop領域を通るときに、この鉱物から1種またはそれ以上の金属を更に浸出させるようになるのが好ましい。

この明細書において「ハロゲン錯体」という用語を使うときは、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ および $I^-$ を含有する2種またはそれ以上のハロゲン化物の組合せで形成された種を含んでいることを意図している。例えば、この発明の好適な製法で一般的に形成されたハロゲン錯体は $BrCl_2^-$ である。

ハロゲン錯体を使うと本発明の最も好適な形態に、従来技術では得られなかつ多くの著しい利点をもたらすのである。例えば、第一鉄あるいは第一銅を酸化して、それぞれ第二鉄イオンおよび第二銅イオンにしたり、塩化物溶液を酸化して塩素ガスを生成することによって陽極エネルギーを電解槽の陽極区画に蓄積することは知られている。これら3種類の蓄積形態にはそれぞれ欠点があり、第二鉄イオンおよび第二銅イオンによる陽極エネルギー蓄積は、電解プロセスで金属製品を汚染する第二鉄イオンおよび第二銅イオンを作り出し、塩素ガス陽極エネルギー蓄積は、大量の塩素ガスを蓄積する必要がある。しかし、ハロゲン錯体の形成によって、金属製品を汚染しない溶解可能な形態の陽極エネルギー蓄積ができるようになり、例えば、貴金属のような鉱物中の別の特定の金属を浸出するのに利用できる高酸化電位を持つ、回収した陽極液を制御できるようにする。

好適には、電解液は塩化物と溶解銅を含有し、この溶

解銅は、電解液がhop領域に入ったときには実質的に第二銅の状態で、電解液が金属製造のために浸出プロセスから出されたときには実質的に第一銅状態にある。

銅は、本発明の好適な製法では触媒として機能する。これは、浸出プロセスにおいて金属のハロゲン錯体酸化、および空気酸化と鉛浸出反応（詳細は下記）などの様々は反応の触媒となる。

hop領域が、電解プロセスから戻ってきた電解液が通り、最後の鉱物の浸出プロセスがそれが取り出されるまで行われるハロゲン錯体浸出領域と、hop領域からの電解液が通されて空気を吹き込まれ、1op領域からの部分的に浸出された鉱物がhop領域に移されるまで更に浸出される曝気領域とを有し、この曝気が鉱物中に鉄があれば、浸出した鉄を沈殿させ、および／または曝気領域にある第一銅を少なくともいくらかは酸化して第二銅にする。

好適には、電解液は、1op領域を出た後、電解プロセスに入る前に処理され、この処理は、電解液中の不純物を取り除くこと、および／または電解プロセスで作られる前記または各金属を汚染する特定の金属を除去することからなる。特定の金属は、以下で定義するpH上昇プロセスとともに、以下で定義する銀除去プロセスを使うことによって取り除くことができる。

好適には、1種またはそれ以上の金属が1つまたはそれ以上の電解槽で生成され、前記または各槽は、陽極から陰極を分離する膜を有する。そして、陰極液は槽の陰極側で形成され、陽極液はその槽の陽極側で形成される。好適には、膜は非多孔質で、最も好適には、以下で定義する本発明の8番目の態様によるものである。

本発明の好適な形態の1つにおいて、電解プロセスは、複数の槽を直列に配列し、所与の槽からの陰極液を次の槽の陰極区画に送つて行われる。陽極液は、陰極液に対して並流方向にも、向流方向にも直列の槽を通つて送つてできる。

好適には、直列配列された槽の中で、このプロセスに供給された鉱物の中にNi、PbおよびZnがあれば、これらの金属が製造される。

好適には、1op領域は、銅の少なくとも1部が溶解された形態になっている溶解銅領域（dc領域）と、電解液中の溶解銅の少なくとも1部が沈殿する銅沈殿領域（cp領域）であって、このcp領域における浸出プロセスに供給された鉱物のいずれかと混じり合う領域とを有し、できた混合物を浸出プロセスを通つて流れと逆方向に送り、hop領域からの電解液は先ずdc領域を通つて次ぎにcp領域を通り、鉱物は浸出プロセスに対してdc領域、cp領域の片方、または両方に供給される。

好適には、銅は、少なくとも1つの電解槽の中で電解プロセスの1部として製造でき、この槽は、その直列になつた電解槽に並列になつていることが好ましい。好適には、この銅電解槽の電解液はdc領域から得られる。

11

また、ここに以下の処理プロセスも記載される：塩化第一銅電解液から銀を実質的に除去する処理プロセスであって、この処理プロセスは：

- この電解液を陰極と銅の陽極を持つ電解槽に送るステップと、
- この槽において電解液に可溶水銀を添加するステップと、
- 残った溶液を電解して陰極上にCu/Hg/Agマルガムを形成する電解ステップと

を有する。

また、ここに以下の処理プロセスも記載される：pHが通常3.5以下の中性第一銅電解液から特定の金属を実質的に除去する処理プロセスであって、この処理プロセスは：

- この電解液のpHを上げて約6ないし6.5の値の範囲、または第一銅が沈殿する直前の値に上昇させるが、この上昇は、pH3.5と前記値の間の1つまたはそれ以上の所定のpH範囲ずつ段階的であって、それぞれpH範囲が1種またはそれ以上の特定の金属が電解液から沈殿する点に対応しているpH上昇ステップと、そして
- この電解液からそれぞれのpH範囲において1種またはそれ以上の特定の金属の沈殿物を除去するステップと

を有する。

これらの処理プロセスは、好適には、電解槽のいずれかにおいて生成される前記または各金属を汚染する特定の金属を除去する前記の処理プロセスに含まれる。

好適には、この電解液は、浸出プロセスに供給される金属に存在する金を浸出し、このプロセスにおいてhop領域の電解液の一部が取り除かれて金回収プロセスに送られる。

第2態様においては、本発明は、1種またはそれ以上の金属を、これを含有する鉱物から浸出させる向流浸出プロセスをもたらすのであって、このプロセスは、高酸化電位領域（hop領域）と、低酸化電位領域（1op領域）とを有し、以て、高酸化電位であり酸pHの電解液がhop領域に供給され、その金属が1op領域に供給されるようになしてお、このプロセスが：

（1）電解液をhop領域から1op領域に送り、その金属を1op領域からhop領域へ電解液の流れに対して向流の方向に移し、電解液を常にその金属に接触させ、これから少なくとも1種またはそれ以上の金属を浸出させ、以て、その酸化電位を低下させるステップと、

（2）電解液を1種またはそれ以上の金属と一緒に1op領域から取って、1op領域から部分的に、または実質的に浸出した鉱物を除去するステップと

を有するプロセスにおいて、hop領域に供給された電解液がここに定義する1種またはそれ以上のハロゲン錯体を含有している。

また、ここに以下の処理装置も記載される：本発明の第1態様において定義したプロセスにおいて使用される

12

装置であって、この装置は：

- 鉱物と電解液を受け入れるように適合された1つまたはそれ以上の容器（vessel）であって、以て、電解液がその鉱物と接触するようになされて1種またはそれ以上の金属をその鉱物から浸出させるようになす容器と、
- この容器から鉱物に接触している電解液を受け入れるようにそれそれが適合された1つまたはそれ以上の電解槽であって、対応する1つまたはそれ以上の金属を、電解液に浸出された金属から生成し、電解液をその容器に戻す電解槽と

を有する。

好適には、この装置は、また、その容器とその電解槽との間に配設された電解液処理手段も有し、この電解液処理手段は、この電解液をその電解槽に供給する前に、電解液中の全ての不純物、および／または電解プロセスにおいて作られる前記または各金属を汚染する特定の金属を除去する。

好適には、1つまたはそれ以上の容器は、この中に鉱物を酸化浸出させるための空気を供給するように適合され、更に好ましくは、前記または各容器の中の鉱物を攪拌するようになされたインペラを有する。

好適には、前記または各電解槽は、1つまたはそれ以上の陰極を有する陰極区画と、1つまたはそれ以上の陽極を有する陽極区画とに分割され、前記または各槽は、多孔質、または非多孔質の膜で分離されている。

また、ここに以下のインペラも記載される：駆動手段によって回転するようになされた一方の端と離れた方の端とを持つ中空シャフトを有するインペラであって、このインペラは、前記または各容器で使われるようになつてお、このインペラの離れている方の端には横方向の板が配設されてあり、この板には複数の羽根が取り付けられ、これらの羽根は側方、半径方向外側に向かってシャフトの離れた端、またはこの近傍から延在するようになされ、使用時において、空気または酸素がこのシャフトを通して供給され、その離れた端でインペラから出て行くようになされている。

第3態様においては、本発明は、電解槽で使用されるのに適した陰極を提供するが、この陰極は導電材料で形成され、電解プロセスの間に1種またはそれ以上の金属をその上に形成する複数の隔離され露出された導電材料サイトを持ち、それぞれのサイトは、陰極絶縁手段によって他の全てのサイトから絶縁され、サイト間の区域の陰極上に金属の使用中形成を防止する。ここにおいて、前記陰極が銅板で形成され、前記サイトが前記銅板に形成された複数の凹部であり、前記絶縁手段が前記凹部で銅板に固定された絶縁物質であり、前記凹部をその上に前記金属を形成するための突出サイトとして残しておる。

また、ここに以下の膜も記載される：電解槽で使用するのに適した膜であって、この膜は、電解液の流れにと

って非多孔質で、使われるとき支持基板上に配設された  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  派生ゲルを有する。

好適には、電解槽は、1つまたはそれ以上の別の電解槽と直列に、および／または並列に配設される。

#### 図面の簡単な説明

この発明の範囲に入る別の形態があるが、本発明の好適な実施態様を、例示のためだけに以下の添付図面、および／または添付実施例を参照しながら説明する：

図1は、1種またはそれ以上の金属を本発明に従って製造する製法を説明する略図であり、

図2は、1種またはそれ以上の金属を製造する製法を、特に銅に関して説明する略図であり、

図3は、この発明で用いられるインペラの断面正面図であり、

図4は、蓄積電気エネルギーを増加して行ったときのハロゲン錯体の酸化電位を示す図であり、

図5は、時間経過に対する、ハロゲン錯体を含有する電解液中の金粒子の溶解度パーセントを示す図である。

#### 発明を実施する態様

図1を参照して、この製法は向流接触装置(unit)10を有し、これに鉱物12が供給され、これを通って電解液14が向流になるように送られ、1種またはそれ以上の金属に接触してその鉱物からその金属を浸出する。

一般的に、鉱物は硫黄含有鉱石で、黄鉄鉱、モリブデン鉱、硫砒鉄鉱、黄銅鉱、硫鉄ニッケル鉱、銅ラン、閃亜鉛鉱、輝銅鉱、磁硫鉄鉱、および方鉛鉱、あるいはこれらが様々に混じり合ったものなどである。一般的に、電解液は、1リットル当たり250-300グラム(g/l)の塩化ナトリウムの高濃度塩化ナトリウム電解液である。

この製法は、鉱石、選鉱されたもの、半精錬の金属を含有する混合物などを含む広範囲の供給原料を受け入れることができる。これへ供給される鉱物は、既存の製法の多くのようには前処理、および／または精製する必要がないというのがこの製法の著しい有利さである。

装置10は、参考例では、4つの領域に分割されており、以降、ハロゲン錯体浸出流域17(hcl領域)、曝気領域18、溶解金属領域19(dm領域)、および金属沈殿領域20(mp領域)と称する。

空気または酸素が、鉱物を浸出させるのを助けるために、一般的には1つまたはそれ以上のインペラ(以下で説明)を通して曝気領域に供給される。

電解液の温度は、好適に70°C以上で、pHは0.5と3との間が好ましく、この製法は通常の大気圧で稼働する。このことは、従来の製法が概して高い稼働温度と圧力を必要としたのに比べると特に有利である。電解液のpHは、pH3.5以上だと、例えば、銅の回収の邪魔をする緑塩銅鉱 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{OH}_2$ の塩水酸化銅を形成しやすくなるので、通常、3.5以下に維持してある。

鉱物12は、Cu、Pb、Zn、Fe、Co、Ni、As、Sb、Bi、Hg、AgおよびAu金属とプラチナ族金属を含有することが

多いが、mp領域(および／またはdm領域、下記参照)に供給されて電解液による浸出が始まる。使用される浸出容器は、通常、浸出タンク内に沈殿室を内蔵し、以て、比重の差によってスラリー領域(供給領域から形成される)より実質的に高い液位に透明液体領域ができるようになる。

装置10を通って鉱物が移されていくとき、徐々に酸化電位が高くなって行く区域を通り、以て、特定の金属の実質的は部分がそれぞれの区域で浸出させられ、装置10の中的異なる点で電解液流を抜き取ることによって特定の金属を狙うことが可能になる。

一旦鉱物が実質的に浸出させられたら、このプロセスは、入ってくる鉱物の硫化物硫黄が主に元素の硫黄として沈殿させられるよう行われる(下記の式(1)、(5)および(6)を参照)。元素の硫黄はスラッシュ23と一緒にこのプロセスから除去され、それから従来の技術を使って分離することができる。従って、このプロセスは、硫黄が硫酸のような回収を必要とせず、また二酸化硫黄ガスの生成ということもないので、既存のプロセスの多くが持っている硫黄廃棄という不具合を克服していることになるのである。

#### 金属回収-第1ループ

装置10を出る電解液は2つの流れ14Aと14Bになって出て行く。流れ14Aを参照すると、電解液は、一般に1種またはそれ以上の回収対象の金属を含有するmp領域を出る。1つの実施態様では、このプロセスに供給された鉱物が鉛、ニッケルおよび亜鉛を含有していれば、これらの金属は電解液が出て行く装置10に浸出させられ流れ14Aから回収される。図1は鉛と亜鉛の回収だけを示している。(付け加えると、鉱物が銅を含有しているときは、この金属は電解液が出て行く装置10に浸出させられ流れ14Bから回収される)。通常、実質的に、dm領域からmp領域に電解液とともに流れる総ての銅イオンは、領域20で沈殿する(例えば、下記の式8、9および10を参照)。従って、電解液14Aは、処理装置25Aに入る前に実質的に銅がなくなっているということになる。

処理装置25Aは、電解液中の総ての不純物、および／または次の電解によって回収される金属の純度に悪影響を及ぼす総ての金属を除去するように構成されている。従って、処理装置25Aは、異なる3段階の処理プロセスに先立って、不純物を除去するための濃縮段、および／またはろ過段を含んでいる(図2を参照しながら下記の説明を参照)。従って、処理装置25Aは、3段階の異なる処理段の内の1段またはそれ以上段、即ち、第1段処理26、第2段処理28、および第3段金属粒子処理30を有することができる。

第1段処理26は銀と水銀を除去し、第2段処理28はあるレベル以下の別の金属総てを除去し、以て、次の電解プロセスにおいて邪魔をしないようにし、また高純度の金属を作るようにするのである。除去される金属は、流

れ31に示すように鉄、砒素、ビスマス、水銀、アンチモンなどである。この処理プロセスは、従来の製法で得らることは希少、かなり困難であった非常に高純度の金属生成物を得ることができる。更に、各処理装置は、上記の第1、2、3段の内の1段またはそれ以上の段を有していればよいのである。

第1電解槽32において鉛が生成されるときは、第3処理段には電解液を鉛粒子床に通すことを含める。処理後、電解液は、陰極区画33と陽極区画34とを持つ槽32に送られる。図1において、Pbは、第1電解槽において、その槽の1つまたはそれ以上の陰極に形成され作り出される。典型的には、陰極は下記の通りであって（即ち、小さな窓の付いた銅シート）、一般に、できたものは前記または各陰極から複数の拭き取り刃を使ってこすり取られる。槽32は鉛生成物35を作り、これはその槽の底から除去される。

この槽は、非多孔質の膜38（ $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ であって下記に説明）を有し、この膜は、陰極区画の電解液（即ち、陰極液）が陽極区画の電解液（即ち、陽極液）に混じり合わないようにしている。

陰極区画33からの陰極液は、第2処理装置40において更に処理される。装置40は、典型的には、第3金属粒子処理段を有し、これは第2電解槽42で作られる金属に対して処理をする。図1において、装置40内の粒子床は亜鉛粒子であって、これを使用済み鉛槽陰極液が通り、陰極液中の残存鉛の総てを亜鉛／鉛生成物43として除去する。代わりに、陰極液を槽42に送る前に、鉛／亜鉛混合物を中間の電解槽（図示せず）で作ることもできる。

第2電解槽もまた、膜38で仕切られた陰極区画33と陽極区画34とを有する。亜鉛が槽42で生成され、この槽の底から亜鉛生成物45として除去される。それから、使用済み亜鉛槽陰極液は、槽42の陽極区画に供給され、そこで陽極液を形成する。

別の構成では、点線47で示しているが、使用済み亜鉛槽陰極液は、第1電解槽の陽極区画に戻されるようになされ、以て、陰極液と陽極液の流れが向流ではなく並流になるようになる。陽極液と陰極液の流れは並流か向流で、3個またはそれ以上の槽を有する一連の電解槽に加えられてもよい。代わりに、鉱物の組成と除去すべき金属によっては、槽の配列を総て並列にしたり、1部を直列にして1部を並列にしたりして、最終的に陽極が向流接触装置10（以下で説明）に戻るようにしてよい。

電解液は高濃度の塩化物を有し、その中に溶解した銅イオンを含有しているのが一般的である。銅イオンは、向流接触装置10（以下で説明）における多くの浸出反応の触媒となるが、しかし、金属沈澱領域を出る電解液の流れ14Aにおける金属の生成には寄与しない。2種またはそれ以上のハロゲンが電解液の流れ14Aの中に存在するときは、1種またはそれ以上のハロゲン錯体（halogen complex）（以降「ハレックス（hallex）」）が形成さ

れる。ハレックスは、前記または各電解槽の陽極で、ハレックスを形成する溶液中のハロゲン種を酸化することによって形成される。（典型的な酸化反応を下記の式（15）に示す）。

ハレックスは、陽極エネルギーを大量に蓄積する能力があり（図4参照）、従って、戻ってくる電解液14Rの酸化電位を上げる。槽32からの陽極液が接触装置10から戻ると、HCl領域の酸化電位を高め、このことは、鉱物から浸出されるのが困難な金属を浸出させるのに大きな助けとなる。

第一鉄イオンあるいは第一銅イオンをそれぞれ第二鉄イオンあるいは第二銅イオンに酸化することによって、あるいは、塩化物溶液を酸化して塩素ガスを作り出すことによって、陽極エネルギーを蓄積することは既に知られているが、これら3つの形態の陽極蓄積はそれぞれ欠点を持っている（上記で説明）。ハレックス形成はこれらの欠点を克服し、HCl領域17で使われる酸化エネルギーを大量に蓄積することを可能にする。

図4は、3種類の電解液の入力電気エネルギーに対する酸化電位のグラフである。曲線1は、280g/lのNaClに28g/lのNaBrを加えたもので、+900mVないし+1000mVの電位で $\text{BrCl}_2^-$ の形成を示している（基準 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ）。曲線1は、下記の式（15）に従った $\text{BrCl}_2^-$ の形成による電解液の酸化反応の変化を示している。この曲線の第2の部分は、遊離の $\text{Br}^-$ 成分が減り、塩素ガスの発生が競合反応となって酸化電位を上昇させるにつれて、この反応の電流効率が増加して行くのを示している。

曲線2は、Brなしの280g/lのNaCl溶液の酸化電位であって、すぐに塩素ガスを発生し、続いてNaBrを添加するとガス発生が停止するのを示している。曲線3は、280g/lのNaCl電解液に28g/lのNaBrと12g/lの $\text{Cu}^{2+}$ を添加したものの酸化電位を示している。600mVと1000mV（ $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ）との間の曲線の所の領域は、溶解可能形態での蓄積エネルギーを表しており、このことは、金、および黄鉄鉱や硫砒鉄鉱などの鉱物原材料の中でも浸出しおく鉱物を浸出するのに利用できる。臭素陰イオンは、塩素分子を蓄積する臭素イオンと考えることができる。このことは、臭素が重量基準で第2銅イオンよりも1.59倍の効力があり、更に、このプロセスで電解的に形成される鉛または亜鉛生成物が汚染されず、高い電位で形成されるという利点もある。

浸出プロセスにおいてハロゲン錯体を酸化物質の1部として利用する利点は、ハロゲン錯体が、塩素ガスが形成される電位よりも低い電位で形成されるということである。従って、ハレックス含有電解液は、塩素ガスも発生せず、これに付随した問題もなく好適に形成できるのである。

#### 向流浸出

上記のように、4つの領域を持つ向流接触装置を図1に示す。銅の製造のためにこの製法を利用するときは、

金属沈殿領域20は省略できる。逆に、銅を製造しないとき、即ち、銅電解回収ループ14Eがないときは、銅イオンが電解液中に存在するのが好ましい。銅イオンは、hcl領域におけるハレックス浸出の触媒反応（式（14）参照）、曝気領域18での酸化浸出の触媒反応（および鉄沈殿、式（12）参照）、およびdm領域19での鉱物浸出（特に、鉛浸出）の触媒反応（例えば、式（1）および（9）を参照）を助ける。銅イオンは、向流浸出装置10において多くの遷移を行うが、本質的な遷移は、hcl領域における第二銅（+2）状態からdm領域における第一銅（+1）状態への遷移である。

鉱物12は、mp領域とdm領域のいずれか、あるいは両方に供給されると、電解液14と接触させられる。mp領域においては、電解液中に存在する銅イオンの大部分は、硫化第二銅あるいは硫化第一銅として沈殿し、これにより金属硫化物が浸出させられる（式（8）、（9）および（10）のように）。鉛、ニッケル、亜鉛およびモリブデンなどの金属は、電解液中に浸出、および/または存在し（上流の浸出によって）、流れ14Aで装置10から送り出され引き続き回収が行われる。

1つの好適な実施態様において、mp領域は、向流浸出プロセスから分離され、以て、装置10への鉱物原料供給が、例えば、分離されたmp領域とdm領域19の中間にある沈殿タンクから来るようになされてもよい。沈殿タンクは、部分的に浸出された鉱物を別の浸出/金属回収システムから受け入れる。このようにすると、例えば、簡単に浸出された金属に対して別の金属回収システムが同時に作動でき、以て、装置10へ供給された鉱物がその金属（例えば、鉛）に対して既に部分的に浸出させられているようにするのである。従って、別に浸出させられた金属は、このプロセスにおいて何の役割も果たさないのである。勿論、mp領域は、この好適な実施態様において装置10の部分ではあるが、鉱物原材料は、容易に浸出させられる1種またはそれ以上の金属に関しては、なお、部分的に浸出させられた原材料である。

mp領域の部分的に浸出させられた鉱物は、mp領域よりも高い酸化電位を持つdm領域19へ送られる。dm領域に存在する第二銅によって金属硫化物を浸出させ（例えば、式（1）参照）、中でも、第一銅、第一鉄および元素の硫黄を生成する。硫黄は沈殿して鉱物スラリーとなり、もはやどのような反応もしなくなる。統いて、硫黄は、装置10からスラッジ23の状態で送られて、生成物24として分離される。従って、dm領域19での浸出は、本質的に第二銅によって行われ、この第二銅は、鉱物が段々と浸出させられるにつれて減少し第一銅に代わっていく。

このようにして、装置10から流れ14Bとして出された電解液は、本質的に第一銅の状態の溶解銅を含有し、この状態は銅を電解採取するという観点から見ると最も都合のよい状態なのである。換言すると、多くの電解プロセスにおいて、銅は、第二銅状態から電解めっきされる

のではある。銅が1価の状態から電解採取されるときは、2価の状態から電解採取されるときの約半分の電力しか必要としないのである。更に、第一銅を含有する電解液が高純度のときは、更に大きな陰極電流密度が電解槽に印加され、銅の電解採取は更に増加する。銅処理を以下に更に詳細に説明する。

そして、部分的に浸出された鉱物は、更に浸出させるために曝気領域18に送られる。気体の酸素が曝気領域の流れ22に、典型的には、以下に説明する軸流曝気・インペラを通して導入される。電解液の空気酸化によって、第一銅状態の銅を第二銅の形にする（式（11）参照）。曝気は、また、電解液のpHを安定に維持する。更に重要なことは、曝気が浸出鉄を沈殿させるということである（一般的には、第二鉄の形で）。化学反応を副化学式（11）、（12）および（13）に示し、これらは組み合わさせて式（14）となる。このようにしてFeOOH（赤金鉱）が沈殿して鉱物スラッジとなる（そして最後には、ウラッジ管23で装置10から出される）。

このプロセスに供給された鉱物が黄銅鉱を含有するときは、曝気領域での浸出は、式（15）を参照すると最もよく理解できる。

それから、酸化浸出された鉱物は、曝気領域からhcl領域17へ送られる。未浸出の残存鉱物は総て、非常に高い酸化電位を持っているこのhcl領域で実質的に浸出させられる。第1ループの槽32と42、および銅電解槽52（第2ループの）の陽極で形成されたハレックスは、電解液回収の流れ14Rと共にhcl領域に入る。ハレックス化合物は、浸出困難な硫化鉱物（例えば、式（17）参照）、およびこれまで浸出困難な金（例えば、式（18）参照）の浸出を呼び起す。ハレックスは、また、第一銅イオンと反応して第二銅イオンを作り出し、これによって鉱物を更に浸出酸化させる（式（15）参照）。

また、銅電解槽においては、第二銅が陽極区画の総ての第一銅から陽極に生成される。第二銅はhcl領域に還流され、更に、その中にある鉱物を浸出させる助けとなる。hcl領域17で浸出させられた金は、部分14を金回収装置へ送ることによって金回収装置50において回収される。

従って、装置10の銅イオンが、いかにしてhcl領域17における本質的に第二銅の状態から、dm領域19において本質的に第一銅になり、そしてmp領域20において本質的に沈殿させられるという遷移を何度も行うかということが理解できたのであろう。

金回収プロセス  
浸出金含有電解液部分14Pは、活性炭床を持つ金回収装置50に還流される。槽52の陰極区画33からの使用済み陰極液54の流れは、回収装置に送られて電解液14Pと接触する。使用済みの陰極液は酸化電位が低く、電解液を接触させることによって溶液のEhを+600mV (Ag/AgCl) 以下に低下させると、金が元素の金となって溶液から析

19

出し、活性炭の表面に吸着するようになるのである。炭素／金生成物は、流れ56として金を生成・回収する前に、装置50から分離される。そして、金を除かれた電解液部はhcl領域に戻される。

金は、イオンの形で溶液中に浸出させられているので、シアン化物浸出の必要がなく、またそのプロセスに縦ての注意すべき問題がなく、それは非常に容易に回収できる。このプロセスは、非常に効率的で、有効で経済的には金取得プロセスをもたらすのである。図5に、陽極で生成したハレックス種による金の浸出を示している。金は、短時間に完全に鉱物から浸出させることができ、この製法の有効性を高めている。

#### 銅回収プロセス

図1と図2を参照し（それぞれの図において同様のプロセス・装置には同じ参考番号を付している）、先ず図1を参照すると、銅は金属回収ループ2で生成されており、電解液の流れ14Bをdm領域19から取り出し、処理装置25Bでこれを処理し、そして電解液は、銅電解槽52で銅を電解採取されてから接触装置10に戻される。

流れ14Bの銅は本質的に第二銅状態で、従って、この電解採取は非常に小電力（第一銅状態から銅を電解採取する電力の約半分）で済む。処理装置25Bは、電解液中の固体粒子を除去し、（例えば、濃縮器58の中に）このプロセスから除去されたスラッジ23の部分を形成する。第1段処理装置26は銀を除去し、水銀が存在するときは流れ60として水銀を除去し、そして、第2段処理装置は、電解プロセスで生成された銅に対して、次の段階で汚染したり、その純度に悪影響を及ぼすかもしれない残存金属総てを除去する。残存金属は流れ62として除去され、銅を製造する場合は、Pb、Zn、As、Sb、Ni、Fe、Coなどを含有している。そして、これらの除去された金属は従来の回収プロセスで回収することができる。

処理の後、電解液は電解槽52に送られて電解採取がなされる。本質的に第一銅を含有する電解液は陰極区画33で減らされ、銅の流れ64として取り出される銅を生成する。銅粒子は、装置66でろ過され、洗浄されて乾燥され、そして、固化装置68で固化されるか、あるいは形成機69でワイヤの形にされる。

陰極区画33からの陰極液は、陰極液の流れ70として陽極区画34に送られる。なぜなら、膜38によって陽極区画と陰極区画の間は、電解液は流れることができず、電流だけが流れるからである。（膜については、以下でもっと詳細に説明する）。陽極区画においては、陽極区画に送られてきた陰極液の流れ70の中の第一銅は、酸化されて第二銅になりハレックスも形成される。そして、結果として、陽極液は電解液還流の流れに14Rとして装置10に戻ってくる。

一般的には、80g/lの第一銅含有電解液が槽52に供給されて電解され、以て、50g/lの銅が陰極に形成され、後の30g/lの第一銅は流れ70で陽極区画に送られる。一

20

般に、この30g/lの第一銅の大部分は、酸化されて第二銅にされる。このようにすると、戻された電解液はハレックスも含めて実質的に第二銅を含有し、よって、hcl領域の金属を浸出させるための高い酸化電位を持ってい

る。

図2に示されているプロセスにおいて、5個の直列に並べられた浸出タンクを装置10を定義するために示してある。左から右に動くと、典型的には、第1タンクはhcl領域を有し、次の2つのタンクの内のいずれか、あるいは両方は空気22が供給される曝気領域を有し、第4、第5タンクは低酸化電位領域、一般的には溶解金属領域19を形成している。しかしながら、この構成には多くの変形が可能であることを理解されたい。

概して図2を参照して、鉱物は鉱山から来ることが多いが、そこで鉱物は碎かれて擦り潰され73、浮遊選鉱で選鉱され74、装置10に供給される前に濃縮され75、ろ過される76。ろ過の残り屑は77で取り除かれ、スラッジ23のかす78も同様である。濃縮器58と浸出プロセス10からのスラッジ23は調整タンク79に集められ、ふるい器80で20ふるわれ、硫黄回収装置82を通らされてスラッジから硫黄が分離され、硫黄の流れ24になる。

#### 第1段処理

第1段の精製は、処理装置25A、25B、および40の内のいずれか、または縦てにおいて行うことができ、図2に装置26として示している。第1段の精製は実施例5に詳細に示しているが、好適にはチタンに水銀イオンを添加した高表面エリアの陰極に低電流密度の電解採取を含んでいる。Cu/Hg/Agアマルガムが陰極上に形成し、電解槽32、42および52の場合と同様な方法で引きはがされる。

アマルガムは、銅電解槽から戻ってきた陽極液の流れに溶解させることもでき、溶解するとアマルガムは第二銅イオンと第二水銀イオンに分解し、これらは第1処理段に還流される。

続いて戻って来た陽極液溶液を希釈すると塩化銀が沈殿し、これは熱的に処理されて銀金属を生成する。一般的には、第1段処理は、また、銅接触ステップも有し、ここでは、電解液が先ず元素の銅の上を通過してその上の銀を固め、銀回収槽に送る前に電解液中の銀の含有量を15ppmまで落とす。

槽は、インペラで常に攪拌されており、円筒状のチタン製メッシュの陰極で取り囲まれた銅の陽極を有する。また、銅の陽極は、チタン製バスケットに粒子の、あるいは擦り潰された銅で形成することもできる。第1段処理を使って、実用的に溶液中の銀の総てを高レベルの純度まで除去し、同時に、かなり容易に銀生成物を作ることができる。

#### 第2段処理

第2段処理プロセス28は、処理装置25A、25B、および40の内のいずれか、または縦てにおいて使うことができる。第2段処理プロセスは、第1段処理から電解液を受

40

50

21

け入れ、本質的には、pH上昇／分離処理である。電解液のpHは、3.5以下レベルから一般的にはpH6ないし6.5まで上げられる。しかし、pHの上限は、溶液中の第一銅が沈殿しないように監視される。（塩化物の濃度が高い溶液では、第一銅は、pHが約6.5ないし6.7までの溶液中では安定しており、式（3）を参照されたい）。

pHは、炭酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{CO}_3$ と、随意に第一鉄イオン源を加えることによって上げるのが好ましい。砒素と鉄はpH約4ないし5で $\text{FeAsO}_4$ として、亜鉛はpH約5.5で $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ として出、そしてビスマス、鉛およびアンチモンなどの金属はpH5.5ないし6で $\text{BiOCl}$ 、 $\text{PbO}$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ として出てくる。電解液は、いろいろな沈殿した塩から分離され、これらの塩は流れ62として除去される。そして、電解液は、銅の電解採取を待つばかりとなるのである。

従来のプロセスでは、その区域で $250\text{A}/\text{m}^2$ の陰極電流密度で典型的な硫酸銅溶液から銅を電解採取するのが一般的である。従来のプロセスでは、99.99%の純度の銅を生成するのが一般的である。しかし、本発明のプロセスの第1段処理と第2段処理は、装置10の独特な浸出構成と相俟って、第一銅溶液から高純度の銅を電解採取することができる（純度99.999%のレベルの銅を生成する）。電解液の純度が高いため、陰極電流密度は $1000\text{A}/\text{m}^2$ 、即ち、従来の陰極電流密度の4倍に増やすことができる。このことは、第一銅溶液からの電解採取と相俟って、従来技術の8倍の銅生産を可能にするのである。

#### 電解槽で使用される陰極

電解槽32、42および52では特別な陰極が使われるが、この陰極はこれらの槽以外にも広く応用される。典型的には、陰極は、複数のサイトを持つ銅シートから形成される。それぞれのサイドは、これと他のサイト全部との間に絶縁物質を設けて他の絶縁のサイトから絶縁されている。一般的には、これらのサイトは、銅シート上に複数のくぼみを付けて成形し製造される。

絶縁は、くぼみの間に設けられ、ブチル・ゴムなどの適切な絶縁手段で形成することができる。ブチル・ゴムはくぼみの間にどんな金属も形成されないようにし、これによって、金属がくぼみから樹枝状に成長するのが容易になるのである。この金属は1枚またはそれ以上の拭き取り刃でそのシートの表面、特に、これらのくぼみの上を擦ってたやすくこすり落とされ、この金属は槽の底に落ちて集められ除去される。

#### 膜

電解槽32、42および52には特別な膜を使うが、この膜は、これらの槽以外の槽にも利用できる。使われるときは、概して、膜は槽の陽極の回りに、例えば、ガラス繊維棒の支持棒で取り付けられる。膜は、概して、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 化合物を支持基板（典型的には、ガラス繊維布の支持基板）に固着（例えば、塗装）することによって形成される。

22

使われるとき、膜は、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 派生ゲルを形成し、これは陽極区画の間で電流を流すのに非常に効率的に機能し、また、非多孔質である。また、この膜は、デュポン社のナフロンTM・メンブランなどの既存の膜より製造するのがかなり安上がりである。

#### インペラ

装置10の曝気領域では、図3に示すインペラを使うことができる。しかし、このインペラはこの利用だけに限定はされない。

10 図3を参照して、インペラ100はインペラのシャフトをなす結合部104を持ち、モータ駆動軸に取り付けるようにされた第1端102を有する。

結合部104は、自由端に配されたインペラ羽根を持つ端部材106を受け入れるようになされている。軸方向穴108がインペラの中を通り空気供給筒110に達し、別の供給源からの空気をインペラのシャフトを通じて筒の中空室に供給する。縦方向に開いた複数のスロット112が筒の周囲に形成され、その中空室から空気を放出する。スロットは、複数の羽根114の間に空気を出し、典型的には筒110の周囲に等間隔になっている。羽根は筒110と、そして、また、インペラの基台あるいは端を定める円板116に取り付けている。

このインペラの構成によって、空気は、鉱物スラリーの中に強制的に送り込まれて曝気領域を通り抜け、以て、鉱物粒子がその表面に空気を吸着し、鉱物を迅速に酸化浸出させるのである。

上記の本発明の製法によって、経済的で、簡便で、環境汚染が少ない方法で、高純度の金属を製造するなど、かなりの利点が生じるのである。

30 プロセス操業パラメータが単純かつ効果的であり（即ち、低温で低圧）、また低電力で高歩留まりになるといふことも加わって、投資および操業コストもまた大きく削減される。

#### 式

- (1)  $\text{CuFeS}_2 + 3\text{Cu}^{++} \rightarrow 4\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{++} + 2\text{S}^0$
- (2)  $\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Fe}^{++}$
- (3)  $\text{Cu}^+ + 3\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_3^-$
- (4)  $\text{Cu}^{++} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}^-$
- 40 (5)  $\text{CuFeS}_2 + 3/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + \text{CuS} + \text{S}^0$
- (6)  $\text{CuS} + \text{CuCl}^- + 5\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{CuCl}_3^- + \text{S}^0$
- (7)  $\text{CuCl}_3^- \rightarrow \text{CuCl}_2^+ + 2\text{Cl}^- + \text{e}^-$
- (8)  $\text{CuFeS}_2 + 2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{CuS} + \text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}^{++}$
- (9)  $\text{PbS} + 2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{Pb}^{++}$
- (10)  $\text{FeS} + 2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}^{++}$
- 50 (11)  $2\text{Cu}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

$\rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$

(12).  $\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 3\text{H}^+$

(13).  $\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cu}^{2+} + 3/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 2\text{Cu}^{2+}$

(14).  $\text{CuFeS}_2 + \text{Cu}^{2+} + 3/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{FeOOH} + 2\text{S}^0$

(15).  $\text{BrCl}_2^- + 2\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

(16).  $\text{Br}^- + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{BrCl}_2^- + 2\text{e}^-$

(17).  $3\text{BrCl}_2^- + 2\text{CuFeS}_2 \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{Br}^- + 6\text{Cl}^- + 4\text{S}^0$

(18).  $3\text{BrCl}_2^- + 2\text{Au}^0 \rightarrow 2\text{Au}^{3+} + 3\text{Br}^- + 6\text{Cl}^-$

次の非限定的な例によって、この製法の様々な態様の作用を説明する。

#### 実施例 1

本実施例では、装置10のmp領域20におけるプロセス用電解液からの可溶銅の除去を、方鉛鉱における鉛と磁硫鉄鉱における鉄との交換反応により、次式にしたがって例証する。すなわち、



黄銅鉱の精鉱5キログラムを、280g/lのNaCl、28g/lのNaBr、および第一銅として32.4g/lのイオン銅をpH2.7で含有する電解液10リットルで攪拌した。温度は60分間にわたり85°Cに維持した。

#### 結果

時間 (分)	溶液分析(G.P.L)		
	Cu	Pb	Fe
0	32.4	0	0
10	16.0	9.2	0.8
20	11.2	15.2	5.2
30	8.0	15.6	6.0
40	5.6	16.4	7.2
60	0.4	18.4	8.0

固体分析(分)	Cu	Fe	Pb
銅の濃度	30.3	28.6	3.6
反応後残留物	35.4	25.0	0.4

60分後、溶液から99%の銅が沈殿した。鉛91%と鉄13%が溶液中に溶出した。

#### 実施例 2

本実施例では、dm領域19におけるプロセス用電解液の可溶銅の第二銅から第一銅への還元を次式にしたがって

例証する。すなわち、



装置10のdm領域では、曝気領域からの電解液がmp領域からの銅精鉱と接触させられる。実施例1の残留物(2.2kg)を、280g/lのNaCl、28g/lのNaBr、71g/lの第一銅としての銅、および7g/lの第二銅としての銅をpH2.7で含有する電解液10リットルで攪拌した。温度は3時間にわたり85°Cに維持した。

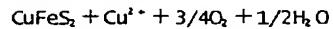
#### 結果

時間 (分)	溶液分析(G.P.L)		
	Cu <sup>+</sup>	Pb <sup>++</sup>	Fe
0	71.1	7.0	0.2
0.5	73.8	5.0	0.8
1.0	76.6	2.9	1.4
2.0	78.1	1.8	1.7
3.0	79.7	0.9	2.2

3時間で、第二銅としての銅が10%から1%へ還元された。

#### 実施例 3

本実施例では、浸出工程の曝気領域における黄銅鉱の空気および第二銅の結合酸化を、次式にしたがって例証する。すなわち、



実施例2の残留物(1.4kg)を280g/lのNaCl、28g/lのNaBr、0.8g/lを第二銅として含む総量31.1g/lの可溶銅を含有する電解液14リットルで攪拌した。

浸出タンクには清澄な液体を除去できるようにフィルター‘ソック’を取り付け、清澄な液体を小さな電解槽のアノード室を通してポンプで送り、浸出スラリーに戻した。直流電力を電解槽に供給し、浸出液の第一銅を第二銅に酸化した。このとき、‘浮動式’インベラを介して空気をスラリー中に注入し、第二銅と第一銅の比がおよそ80%になるまで安定pHを2~3の範囲に維持した。

#### 結果

時間 (時間)	溶液分析(G.P.L)			
	合計Cu	Cu <sup>++</sup>	Fe	pH
0	30.0	2.8	0	2.0
3	38.5	8.7	1.1	2.4
6	55.9	14.7	0	2.8
9	59.7	19.0	0	2.8

時間 (時間)	溶液分析(G.P.L)			
	合計Cu	Cu <sup>++</sup>	Fe	pH
12	62.0	32.7	0	2.8
15	62.0	51.2	0	2.0

固体分析(%)	Cu	Fe
浸出残留物- $\text{HCl}$ 領域	31.5	24.4
浸出残留物-曝氣領域	1.7	28.4

最大電解液鉄含有量1.1g/l、第二銅としての銅の割合における全銅含有量9～83%からの増大を伴って95%を越える銅が浸出した。

#### 実施例4

本実施例では、 $\text{HCl}$ 領域における残留銅のハレックス浸出と金の浸出を式(17)および(18)に従って例証する。

実施例3の装置において、「浮動式」インペラを軸流インペラに置き換え、また浸出容器をシーリングする点に変更を加えた。再び清澄な液体を小さな電解槽の陽極室を通じてポンプで送り、残留している第一銅としての銅を第二銅としての銅に変換した。ここで、電解液の酸化還元電位(ORP)は約+450(Ag/AgCl標準電極)であった。

電解液に第一銅としての銅が残留していない状態で、陽極においてハレックスを生成すると、電解液のORPが峻陥に上昇した。図4に電解液に蓄えられた電気エネルギーとORPとの関係を示している。ORPが約+700mV(Ag/AgCl)で安定するまで直流電力を維持し、銅および金の高浸出を確保した。

#### 結果

時間 (時間)	溶液分析(G.P.L)					
	合計Cu	Cu <sup>++</sup>	Fe	Au (ppm)	pH	ORP (Ag/ AgCl)
0	62.0	51.2	0	0	2.0	400
2	62.0	57.8	0.2	0	1.8	420
4	62.0	62.0	1.9	0	1.3	450
6	62.0	62.0	2.4	1.5	0.8	700

固体分析(%)	Cu	Fe	Ag	Au(ppm)
浸出残留物-第3段	1.7	28.4	<1	15.5
浸出残留物-第4段	0.36	23.0	<1	0.45

全銅浸出は99%で、 $\text{HCl}$ 領域における金浸出は98%であった。

#### 実施例5

本実施例では、貴電解液から可溶銀を除去する処理方法を例証する(第1処理段)。

第1処理段では、イオン水銀を添加して高表面積チタン陰極上における低電流密度電解採取を行う。 $\text{Cu}/\text{Hg}/\text{Ag}$ アマルガムを、銅の製法の場合と同様にして陰極から分離する。電解槽には固体銅陽極を使用したが、これは実際にはチタンバスケットの銅団鉱とすることができる。

アマルガムを返送陽極液に溶解し、いずれも水溶性の第二銅イオンと第二水銀イオンを形成した。電解液を希釈すると塩化銀が沈殿し、塩化銀を熱処理して銀金属を得た。第二銅イオン、第二水銀イオン、および残留銀イオンを銀回収槽へ再循環した。供給物中に水銀が存在するためシステム内に水銀が蓄積された場合には、抽流から得られた沈殿物すなわち銀金属を利用した。

第一銅として81～1g/lの銅および15ppmの銀を含有する貴電解液40リットルを10Aの直流電流を供給して85°Cにおいて電解槽中で攪拌した。陰極では表面積0.25m<sup>2</sup>を有し、電流密度40A/m<sup>2</sup>で作動する。10g/lの水銀液を4ml/sで電解槽に注入した。

#### 結果

時間 (時間)	溶液分析		
	Ag(ppm)	Cu(g/l)	Hg(ppm)
0	15	81.1	—
1	6	80.5	—
2	2	79.9	—
3	0.8	79.4	—
4	0.3	78.8	—
5	0.17	78.2	<0.2

試験は5時間後に銀量0.17ppmとなったところで終了した。L.M.E.A級規格(25ppm Ag)に対する銅を生成するための理論銀量は1.25ppmである。しかしながら、銀を0.2ppm未満まで除去することにより、潜在的には純度99.999%の銅を生成できる可能性がある。

試験完了時の残留可溶水銀は電解液中、<0.2ppmであった。

#### 実施例6

本実施例では、銀や水銀以外の汚染金属イオンを除去するための処理法を例証する(第2処理段)。

第2処理段は、最大およそpH6の第一銅の高安定度に基づいている。第1段からの液体は、銀除去後、第二銅をほとんど含有していない。このことは、第二銅がpH2.8～3.0以上では不安定で不溶性のオキシクロライド化合物を形成するため、重要である。上記液体のpH値は炭酸ナトリウムを添加することによりpH6.0まで上昇し、汚染物を、容易に沈殿・ろ過しやすい酸化物と炭酸塩との錯混合物として沈殿させる。

実施例5で得られた電解液40リットルを、炭酸ナトリ

27

ウムを40%w/v溶液として添加することにより85°C純化した。大規模工場では乾燥炭酸ナトリウムが使用されるであろう。

結果

時間 (分)	溶液分析(G.P.L)					
	Cu	Pb	Zn	Fe	Ag( ppm)	pH
0	78.2	3.2	4.1	1.7	56.4	2.47
30	78.2	3.0	4.1	1.3	43.1	4.91
60	78.2	2.8	3.6	0.52	17.2	5.05
90	78.2	2.6	3.6	0.14	4.6	5.23
120	78.2	2.5	3.4	0.02	0.66	5.82
140	78.2	2.4	3.2	5 ppm	<1 ppm	5.92
160	76.2	2.4	3.2	5 ppm	<1 ppm	6.21

28

\*沈殿する間、pH値は5で一定し、その後銅がpH6.0~6.2で沈殿し始めるまで上昇し続けた。銅を失わないようアルカリの添加はpH5.9で中止したが、残留可溶性アルカリのゆるやかな反応によりpH値が6.2になり、2g/lの銅損失があった。このことは、本段において良好なpH制御が必要であることを際立たせている。

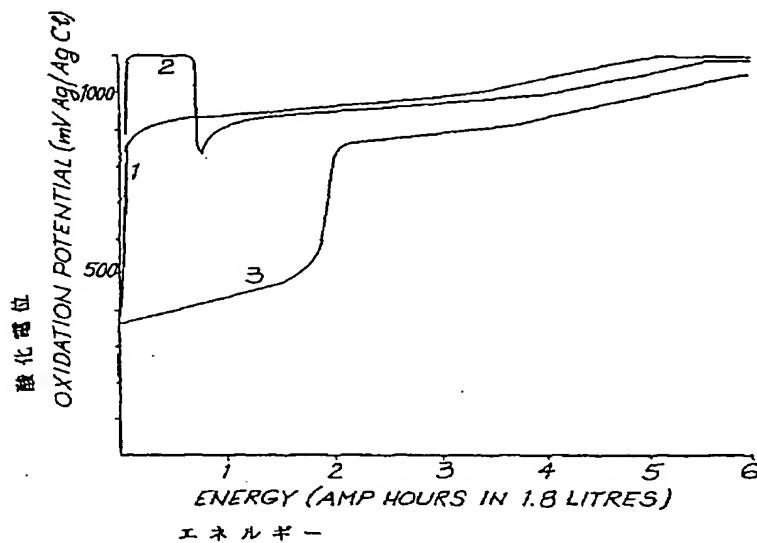
鉛と亜鉛はそれぞれ2.4、3.2g/lで安定したが、これらのレベルでは銅生成物を汚染することはなかった。

10 鉄および砒素はそれぞれ、5ppm、<1ppmに還元された。アンチモン、ビスマスは試験の間に監視しなかったが、純化電解液中それぞれ、<1ppm、<2ppmという分析結果であった。

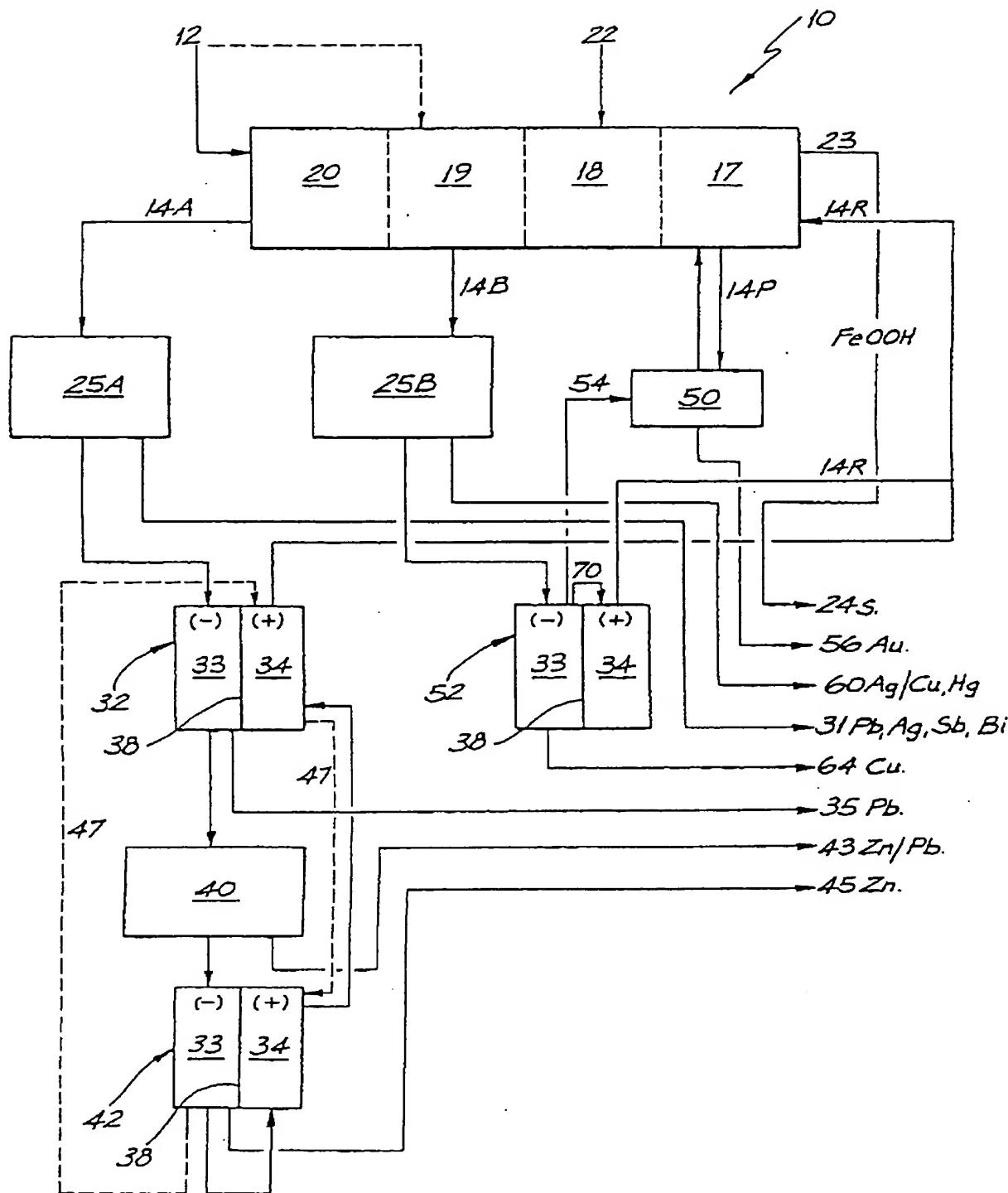
以上、本発明をいくつかの実施態様において説明してきたが、本発明は多くの他の形態において実施されうることを認識すべきである。

鉄、亜鉛、そして鉛が同時に沈殿した。大部分の鉄が\*

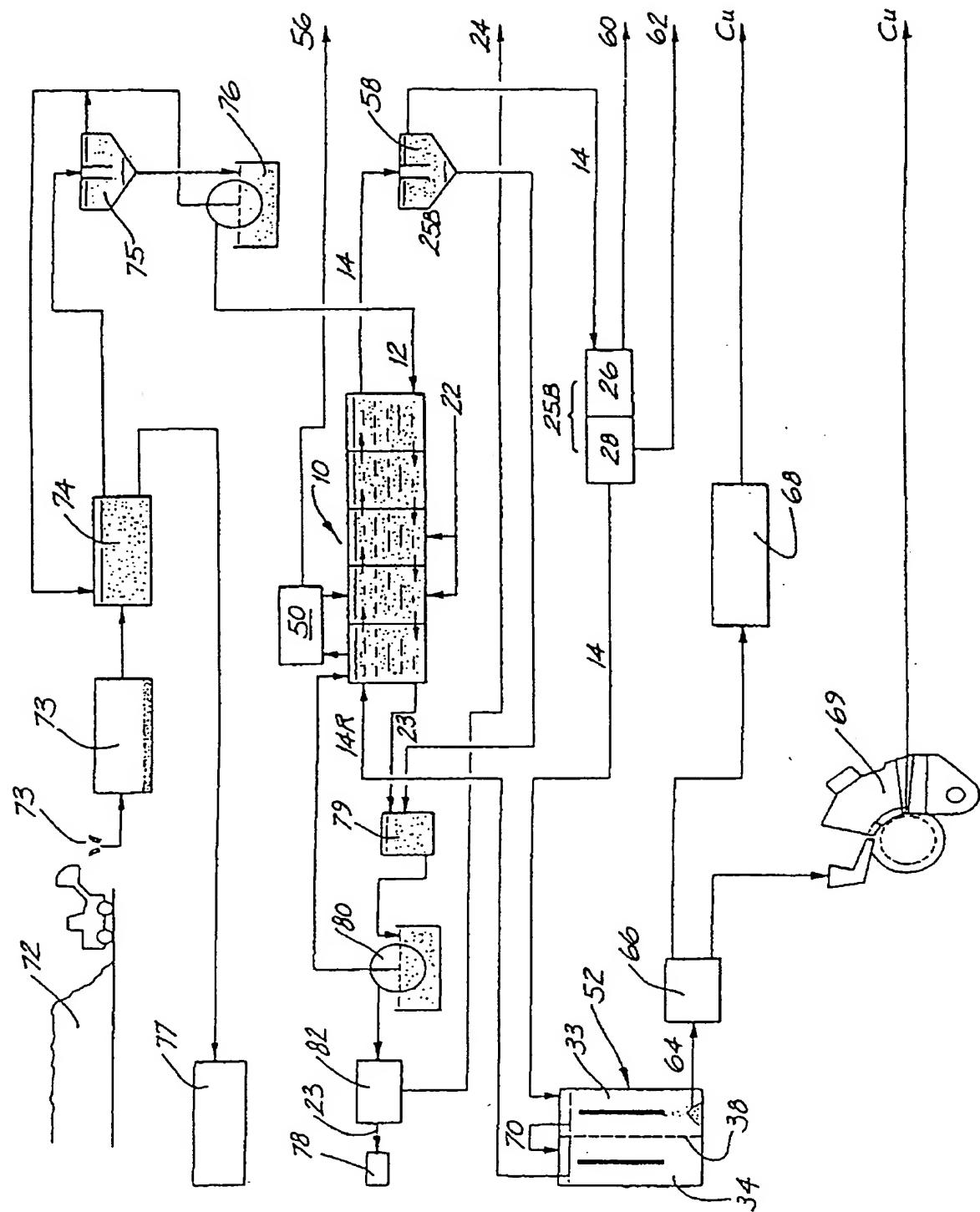
【第4図】



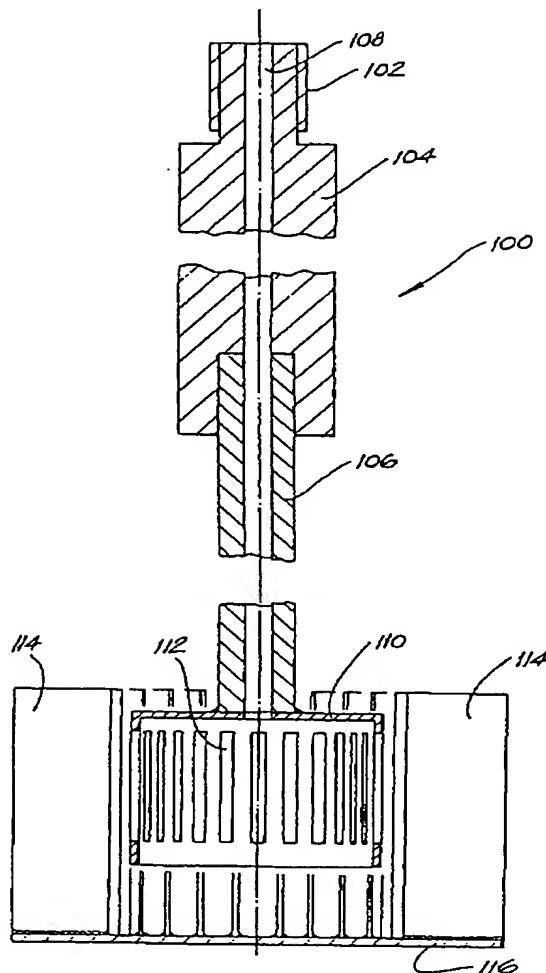
〔第1図〕



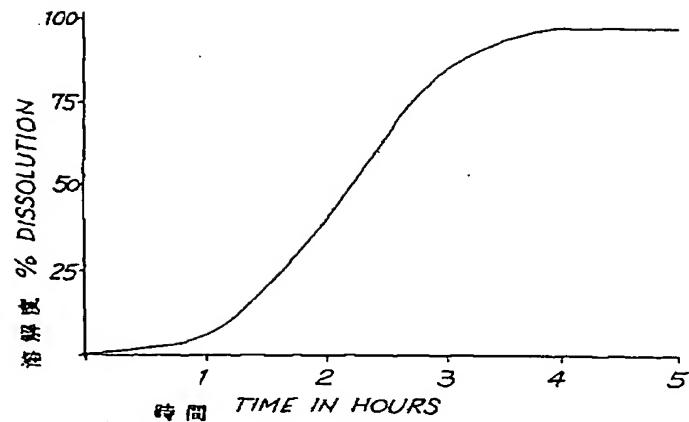
【第2図】



【第3図】



【第5図】



PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

<p>(51) International Patent Classification 5 :</p> <p>C22B 3/06, 3/10, 3/44 C22B 3/00, C25C 1/08, 1/16 C25C 1/18, 1/12, 1/20 C01G 28/00, 30/00, 29/00 C01G 21/00, 9/00, 49/00 C01G 3/00, 53/00 C25C 7/00, 7/02, 7/04 B01F 13/02, 7/16, B01D 71/02// C22B 61/00, 30/04, 30/02, 30/06 C22B 13/00, 19/00, 23/00, 15/00</p>		<p>A1</p>	<p>(11) International Publication Number: WO 94/00606</p>
			<p>(43) International Publication Date: 6 January 1994 (06.01.94)</p>
<p>(21) International Application Number: PCT/AU93/00311</p> <p>(22) International Filing Date: 25 June 1993 (25.06.93)</p> <p>(30) Priority data: PL 3172 26 June 1992 (26.06.92) AU</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): INTEC PTY. LTD. [AU/AU]; 21 Smith Street, Chastwood, NSW 2067 (AU).</p>		<p>(72) Inventor; and (75) Inventor/Applicant (for US only) : EVERETT, Peter, Kenneth [AU/AU]; 2 Linder Way, Castlecrag, NSW 2068 (AU).</p> <p>(74) Agent: GRIFFITH HACK &amp; CO.; G.P.O. Box 4164, Sydney, NSW 2001 (AU).</p> <p>(81) Designated States: AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US, VN, European patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p>	
<p>Published With international search report.</p>			
<p>(54) Title: PRODUCTION OF METALS FROM MINERALS</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for producing one or more metals from a mineral feedstock (12) is defined. The mineral is fed to a leaching apparatus (10) wherein it is contacted with electrolyte (14). The leaching apparatus has zones of decreasing oxidation potential (17, 18, 19, 20) respectively. A stream of electrolyte (14A) is removed from zone (20) and is treated to remove impurities and unwanted metals in treatment unit (25A), prior to metal recovery by electrolysis. The electrolyte after electrolysis is then returned to the leaching unit (10). A second electrolyte stream (14B) may be removed from zone (19) for recovery of additional metals. The electrolyte (14B) is treated to remove impurities and any unwanted metals in treatment unit (25B), prior to metal recovery by electrolysis. The electrolyte after electrolysis is returned to leaching unit (10). The process enables the leaching of difficult to leach minerals, including gold, and can produce one or more metals of high purity.</p>			